

Rec'd PCT/PTO 12 MAY 2005

PCT/IB 03/50014  
20.11.03



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

10/535070

REC'D 05 DEC 2003

WIPO

PC

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02079837.7

# **PRIORITY DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

Der Präsident des Europäischen Patentamts:  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 02079837.7  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 18.11.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Koninklijke Philips Electronics N.V.  
Groenewoudseweg 1  
5621 BA Eindhoven  
PAYS-BAS

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

H01L/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

## Dispersie van nanodraden van halfgeleidermateriaal

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van nanodraden uit halfgeleidermateriaal omvattende de stappen van de kop van Conclusie 1.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een dispersie van nanodraden van halfgeleidermateriaal in een disperseermiddel.

5 De uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een inrichting voorzien van nanodraden op een substraat, waarin een dispersie van nanodraden op het substraat wordt aangebracht.

10 Een dergelijke werkwijze is bekend uit J. van den Meerakker, Proc. Conf Porous Semiconductors, 9-16 March 2002. In de bekende werkwijze worden de nanodraden anodisch geëst uit een halfgeleidersubstraat. Hiermee kunnen in een periode van ongeveer 20 minuten meer dan een miljard nanodraden vervaardigd worden. Diameters van ongeveer 30 nm bleken realiseerbaar, terwijl voor de lengte van de nanodraden waarden van 100 µm gehaald worden. Na een mogelijke oxidatiestap en hierop volgend een etsstap kunnen de  
15 nanodraden van het substraat verwijderd worden met ultrasoon trillen.

Het is een nadeel van de bekende werkwijze, dat de nanodraden onvoldoende uniforme lengte hebben, in het bijzonder wanneer nanodraden met een lengte substantieel korter dan 100 µm gevormd worden.

Het is zodoende een eerste doel van de uitvinding om een werkwijze van de in de aanhef  
20 beschreven soort te verschaffen, waarmee nanodraden met een lengte verkregen worden, die binnen een zekere foutmarge substantieel uniform is.

Dit doel is daardoor verkregen dat het anodisch etsen uitgevoerd wordt in een eerste periode en een tweede periode, welke perioden corresponderen met een eerste en een tweede gebied langs de nanodraden, waarbij tijdens de tweede periode geëst wordt bij een  
25 hogere stroomdichtheid dan tijdens de eerste periode, zodanig dat de gevormde nanodraden in het eerste gebied een grotere diameter hebben dan in het tweede gebied, waardoor bij het verwijderen de nanodraden afbreken in het tweede gebied, welk verwijderen gebeurt in een bad, waarbij een dispersie van de nanodraden gevormd wordt.

In de werkwijze volgens de uitvinding wordt een dispersie van nanodraden gevormd, welke nanodraden een binnen een foutmarge substantieel uniforme lengte hebben. De werkwijze is erop gebaseerd dat de te geëtsde poriën op bepaalde diepten ten opzichte van het oppervlak van het substraat, breder worden. Dit komt ermee overeen dat op bepaalde plaatsen in de nanodraad inkepingen gevormd worden. Vervolgens wordt door de oxidatie het oppervlak verwijderd. Verrassenderwijs is daarbij gevonden, dat ter plaatse van de inkeping – dwz het tweede gebied – een laag verwijderd wordt, die niet wezenlijk dunner is dan elders – dwz in het eerste gebied. Met andere woorden: de inkeping verdunt zich tot een breekpunt. Bij het trillen van het substraat met de nanodraden – bij voorkeur ultrasoontrillen – breekt de nanodraad vervolgens op het breekpunt. Op deze wijze worden nanodraden gevormd met een lengte, die binnen een foutmarge substantieel uniform is. De foutmarge is met name afhankelijk van de lengte van het tweede gebied. De techniek van het vervaardigen van nanodraden met anodisch etsen is voorts beschreven in de niet-voorgedrukte aanvraag EP02075950.2, die wordt ingevoegd door referentie.

Het is gunstig wanneer de stap van het oxideren en verwijderen van het oppervlak van de nanodraden een aantal keren wordt herhaald. Goede resultaten zijn onder meer behaald met een vierstaps cyclus van oxideren en etsen. De uiteindelijke dikte van de nanodraden blijkt hierdoor goed instelbaar.

In een gunstige uitvoeringsvorm wordt het anodisch etsen uitgevoerd gedurende een veelheid van zich afwisselende eerste en tweede perioden, onder vorming van een veelheid aan eerste en tweede gebieden, die zich in alternerende volgorde langs de nanodraden bevinden. Een voordeel van de uitvoeringsvorm is dat er een groter aantal nanodraden gevormd worden. Een belangrijker voordeel hierbij, is dat dit kan gebeuren, zonder dat er voor iedere stap een nieuw masker aan het oppervlak aangebracht hoeft te worden. Een verder voordeel is, dat ook dispersies bereid kunnen worden met nanodraden van een beperkt aantal verschillende lengten.

Het is gunstig om een dispersie van nanodraden met een lengte kleiner dan 5  $\mu\text{m}$  te bereiden, en bij verdere voorkeur kleiner dan ongeveer 3  $\mu\text{m}$ . In het bijzonder gunstig zijn dispersies met nanodraden met een lengte tussen 0,3 en 1,0  $\mu\text{m}$ . Het voordeel van deze dispersies is de stabiliteit, die steeds verder toeneemt. Nanodraden met een lengte van ongeveer 5  $\mu\text{m}$  blijken in een dispersie, die niet door een stabilisator gestabiliseerd is, ongeveer een uur stabiel. Dit is in de praktijk ruim voldoende, wanneer de dispersie toegepast wordt voor het aanbrengen van de nanodraden op een oppervlak met behulp van spinnen, printen of een dergelijke techniek. Kortere nanodraden, in het bijzonder met een lengte tot 1

$\mu\text{m}$ , zijn vormen colloïdaal stabiele dispersies. Dergelijke dispersies zijn gewenst, wanneer de dispersie als laag wordt aangebracht, in het bijzonder voor toepassingen analoog aan vloeibaar-kristallijne materialen.

Het materiaal van het substraat kan onder meer GaAs, Si, InP, of een andere  
5 III-V of II-VI type halfgeleider zijn. In het geval van Si kan de dotering zowel n-type als p-type zijn. In het geval van een n-type dotering vindt belichting plaats in het bijzonder op het tweede oppervlak, dat van het oppervlak met het etsmasker is afgekeerd. Dit is niet nodig wanneer aan dit tweede oppervlak een onderlaag van een p-type aanwezig is. Wanneer Si gebruikt wordt, heeft het de voorkeur dat het oppervlak zich aan het (100)-kristalvlak  
10 bevindt. Het is dan mogelijk om met voortsen piramidale inkepingen te vervaardigen. De vervaardiging van deze inkepingen heeft bijvoorbeeld plaats met een etsoplossing van KOH. De piramidale vorm ontstaat aangezien het etsen in de (111)-richting nagenoeg niet plaats heeft.

In een verdere, interessante uitvoeringsvorm worden de nanodraden in de  
15 dispersie voorzien van een laag van een gewenst materiaal. Op deze wijze worden nanodraden bereid die vanuit een oplossing aan te brengen zijn op een oppervlak en daarbij voor gewenste functionele eigenschappen kunnen zorgen. De nanodraden die met de methode volgens de uitvinding verkrijgbaar zijn, hebben een vorm die ruwweg het midden is tussen een blokvorm en een cylinder. Zij hebben daarbij enige rigiditeit. Dat wil zeggen dat ze  
20 relatief groot oppervlak hebben voor hun volume, hetgeen met voordeel toegepast kan worden.

Ten opzichte van bolvormige lichamen hebben de aldus verkregen nanodraden het voordeel van een groot oppervlak. Ten opzichte van nanodraden van goud hebben de nanodraden van halfgeleidermateriaal, in het bijzonder silicium, het voordeel van lage kosten  
25 en gemakkelijke verwerking. Ten opzichte van het aanbrengen van het materiaal als laag hebben de nanodraden het voordeel, dat ze aanwezig zijn in een stabiele dispersie, bij voorkeur op basis van eenvoudige oplosmiddelen als water en ethanol. Het aanbrengen van het materiaal op een oppervlak levert dus geen gezondheids- of milieukundige bezwaren op. Ten opzichte van kristallen hebben de nanodraden het voordeel dat hier een grote  
30 hoeveelheid van lichamen met uniforme dimensies beschikbaar zijn, en dat deze een goede hechting laten zien.

De laag van het gewenste materiaal wordt bij voorkeur aangebracht met een sol-gel proces. Anderszins kan de laag ook aangebracht worden door een zout, dat in een concentratie van meer dan het oplosbaarheidsprodukt in de dispersie wordt gebracht, te doen

neerslaan op het oppervlak van de nanodraden. Evenzo kunnen de nanodraden dienst doen als kristallisatiekernen of als lichamen voor selectieve adsorptie.

5 Wanneer het materiaal bijvoorbeeld luminescente groepen bevat, kunnen oppervlakken van voorwerpen met een coating proces voorzien worden van luminescente deeltjes. Door structuur aan te brengen op het oppervlak, kan de luminescentie in patronen gerealiseerd worden. Wanneer een magnetisch materiaal wordt aangebracht, kan de magnetische susceptibiliteit van een medium verhoogd worden. Ook optische of elektrische eigenschappen van het medium kunnen ingesteld worden door gebruik van de nanodraden volgens de uitvinding met een oppervlaktelaag van een geschikt materiaal.

10 In een gunstige uitvoeringsvorm wordt het materiaal aangebracht met een sol-gel proces. Een bijzonder gunstige variant is het aanbrengen van een siliciumdioxidelaa met behulp van een tetraethoxyorfhosilicate (TEOS), waarbij aan de laag een kleurstof – zoals een isothiocyanaat - chemisch wordt gebonden. Het binden van dergelijke kleurstoffen aan silicadeeltjes is op zich bekend uit Van Blaaderen en Vrij, Langmuir, 8 (1992), 2921-2931. In  
15 het bijzonder gebeurt dit door het koppelen van het isothiocyanaat aan een alkoxysilaan, zoals (3-aminopropyl)-triethoxysilaan, waarna het reactieproduct wordt toegevoegd aan de TEOS oplossing. Deze TEOS-oplossing wordt vervolgens gemengd met de dispersie.

20 Het is een tweede doel van de uitvinding om een dispersie van nanodraden van halfgeleidermateriaal te verschaffen, welke dispersie met gebruikelijke technieken aangebracht kan worden op een substraat. Dit doel is bereikt in een dergelijke dispersie die verkrijgbaar is met de werkwijze volgens de uitvinding.

Het is een ander doel van de uitvinding om een dispersie of oplossing te  
25 verschaffen, waarmee een gewenst materiaal met gebruikelijke technieken op een oppervlak aangebracht kan worden. Dit doel is bereikt in een dispersie van nanodraden van een halfgeleidermateriaal in een dispergeermiddel, welke nanodraden voorzien zijn van een oppervlaktelaag van het gewenste materiaal. Een eerste voordeel van de dispersie is dat deze ook zeer geschikt is voor ruwe of anderszins niet-vlakke oppervlakken. Waar bij toepassing  
30 van dunnefilmtchnieken dergelijke oppervlakken gedeeltelijk onbedekt kunnen blijven, wordt met de dispersie volgens de uitvinding vanwege wat grovere vorm een redelijke verdeling verkregen. Een tweede voordeel van de dispersie is dat het gewenste materiaal op deze wijze ook aangebracht kan worden op oppervlakken of in al dan niet visceuze of uitgeharde dispersies, waaraan het gewenste materiaal in principe onvoldoende hecht of

waarin het niet of onvoldoende stabiel is. De nanodraad is hier in wezen een miniscuul dragerlichaam waaraan het gewenste materiaal geadsorbeerd is. Een derde voordeel van de dispersie is dat de constituerende nanodraden een relatief groot oppervlak hebben, in het bijzonder in vergelijking met bollen.

- 5 Gunstige resultaten zijn verkregen met een dispersie waarin de nanodraden een lengte hebben tussen 0,3 en 1,0  $\mu\text{m}$ , welke lengte bij verdere voorkeur binnen een foutmarge uniform is. Een dergelijke dispersie is zonder verdere stabilisatoren stabiel. Dit is in het bijzonder relevant voor toepassingen waarbij het dispergeermiddel niet verwijderd wordt, en de nanodraden niet gehecht worden aan het oppervlak. Dergelijke toepassingen zijn
- 10 bijvoorbeeld die analoog aan vloeibaar-kristallijne materialen, in het bijzonder voor het creëren van optische effecten die gestuurd worden door variatie van aangelegde elektrische spanningen of stromen. Hierbij zal de dispersie voorts zouten in een gewenste concentratie bevatten, waarmee het schakelgedrag van de nanodraden geoptimaliseerd kan worden. In het bijzonder zijn nanodraden van Si als halfgeleidermateriaal daarvoor zeer geschikt vanwege
- 15 de hoge brekingsindex. Voor een dergelijke toepassing wordt bij voorkeur een nanodraad toegepast waarvan het oppervlak voorzien is van een oppervlaktelaag van eventueel gemodificeerd  $\text{SiO}_2$ , dat met een sol-gel proces is aangebracht op de nanodraad. Ten opzichte van een dispersie van vergelijkbare nanodraden van Au, zoals bekend uit B.van der Zande et al., *J.Phys.Chem. B*, 103 (1999), 5754-5760, is het voordeel dat de nanodraden van een
- 20 halfgeleidermateriaal met een oppervlaktelaag gemakkelijker verkrijgbaar zijn en dat de resulterende dispersie eenvoudiger geoptimaliseerd en gestabiliseerd kan worden.

Als dispergeermiddel kunnen gebruikelijke middelen toegepast worden, zoals ethanol, water en andere alcoholen of alkoxyalkoholen. Hieraan kunnen stabilisatoren voor kolloidale oplossingen toegevoegd worden.

25

- Het is een derde doel van de uitvinding om een werkwijze voor het vervaardigen van een inrichting te verschaffen, waarin een dispersie van nanodraden op een substraat wordt aangebracht. Dit doel is daardoor bereikt dat één van de dispersies met
- 30 nanodraden van halfgeleidermateriaal volgens de uitvinding wordt aangebracht.

Na het aanbrengen van de dispersie en het neerslaan van de nanodraden kan het dispergeermiddel verwijderd worden, door spoelen en subsequence verdampen. Het kan eveneens zijn dat de dispersie wordt uitgehard, of dat ze wordt aangebracht in een

vloeistofbad. Het kan hierbij zijn, dat de dispersie nog verdere functionele componenten bevat, die de dispersie stabiliseren of net als de nanodraden neerslaan.

In een eerste variant is de inrichting een elektronische inrichting met transistoren, beeldweergeefelementen, sensoren of passieve elementen, waarbij de  
5 nanodraden danwel de dispersie van nanodraden een actieve laag in het element vormen, te weten de halfgeleidende laag of de electro-optische laag. Het voordeel van de werkwijze is daarbij dat deze actieve laag vanuit de oplossing kan worden aangebracht.

In een tweede variant bevinden zich de nanodraden na het aanbrengen in een oppervlaktelaag van de inrichting. Voorbeelden zijn coatings, verpakkingsmaterialen  
10 etcetera. De nanodraden volgens de uitvinding bieden de mogelijkheid om functionaliteit in dergelijke coatings in te bouwen. Voordelen van de nanodraden volgens de uitvinding zijn hierbij ten eerste hun relatief grote oppervlak, ten tweede de eenvoud van de vervaardiging, ten derde de chemische stabiliteit van het materiaal en ten vierde de uniformiteit in lengte. Een voorbeeld hiervan is de implementatie van nanodraden met een oppervlaktelaag van een  
15 luminescent materiaal in ballen en andere, veelal beweegbare gebruiksvoorwerpen. Een ander voorbeeld hiervan is het gebruik van nanodraden in zogenaamde security-coatings voor geïntegreerde schakelingen. Deze coatings dienen te voorkomen dat dergelijke schakelingen geopend en na oneigenlijke modificatie weer afgedekt en toegepast kunnen worden. Hiertoe dient de security coating opaak en chemisch inert te zijn. Bij voorkeur wordt een sol-gel  
20 techniek gebruikt voor het aanbrengen van de coating, en bij verdere voorkeur bevat de sol-gel oplossing als bestanddeel monoaluminiumfosfaat. Voorts bevat die bij voorkeur gedispergeerde deeltjes, die zorgen voor een inhomogeen verdeelde capaciteit of magnetische susceptibiliteit. De dispersie volgens de uitvinding is hiervoor zeer geschikt, in het bijzonder wanneer in de dispersie nanodraden van verschillende lengte en met verschillende  
25 oppervlaktelagen bevat.

Deze en andere aspecten van de werkwijze voor het bereiden van een dispersie, de dispersie en de werkwijze voor de vervaardiging van een inrichting volgens de  
30 uitvinding zullen nader toegelicht worden aan de hand van onderstaande figuren, waarin:

Fig. 1 een schematische weergave van een opstelling toont, waarmee de werkwijze kan worden uitgevoerd;

Fig. 2 in detail een schematische weergave toont van een halfgeleidersubstraat waarop de werkwijze wordt toegepast;



PHNL021185EPP

7

18.11.2002

Fig. 3 een grafiek toont waarin de diameter van de nanodraden  $d$  is uitgezet tegen het aantal oxidatie- en etsstappen in een eerste uitvoeringsvorm van de werkwijze; en

Fig. 4 een schematische doorsnede van een elektronische inrichting volgens de uitvinding toont.

5

Gelijke verwijzingscijfers in de figuren duiden gelijke onderdelen aan. De tekeningen zijn niet op schaal en tonen slechts uitvoeringsvoorbeelden. Zoals de vakman duidelijk zal zijn, zijn alternatieve uitvoeringsvoorbeelden binnen de beschermingsomvang van de conclusies denkbaar.

10

#### Uitvoeringsvoorbeeld 1

Figuur 1 toont een schematische weergave van een opstelling 20 voor het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding. De opstelling 20 bevat een etsbad 25, waarin een kathode 21 en een anode 22 aanwezig zijn, die middels stroombron 26 onderling verbonden zijn. De kathode 21 is een plaat van Pt, met in dit voorbeeld een oppervlak van  $196 \text{ cm}^2$ . De anode 22 is in dit voorbeeld uitgevoerd als een gaas van Pt, om de reden dat dit licht verstrooit en doorlaat. De opstelling bevat voorts een elektrolytische cel 24, waarin een halfgeleidersubstraat 10 geplaatst is. In het geval dat een halfgeleidersubstraat van Si met een n-type dotering gebruikt wordt is de aanwezig lichtbron 23 aangeschakeld. Bij voorkeur wordt als lichtbron 23 een wolfram-halogeenvlamp toegepast. Het etsbad 25 is een oplossing van ethanol (0-30 M), HF (1-10M) en cetyltrimethylammoniumchloride (CATC, 0-0.02M) in water. Het etsbad 25 heeft een inhoud van 7,9 liter. De oplossing wordt door een thermostaat gepompt, die de temperatuur van het bad tot op  $1^\circ\text{C}$  constant houdt. De temperatuur wordt ingesteld in het gebied tussen 0 en  $60^\circ\text{C}$ . De elektrolytische cel 24 wordt begrensd door het substraat 10, een kamer van polypropyleen en een plaat van lichtdoorlatend polycarbonaat. In de cel bevindt zich een oplossing van 0,13 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . De potentiaal tussen anode 22 en kathode 21 is typisch in de orde van 30 V, de stroomdichtheid is in de orde van  $10\text{-}300 \text{ mA/cm}^2$ . De anode 22 is via de elektrische geleiding door de oplossing van  $\text{K}_2\text{SO}_4$  verbonden het substraat 10.

20

25

30

Figuur 2 toont in detail en op schematische wijze het substraat 10 in drie stadia van de werkwijze van de vervaardiging van nanodraden 104. Dit substraat 10 heeft een oppervlak 1 en afgekeerd daarvan en bij voorkeur substantieel parallel daaraan een tweede oppervlak 2. Aan het oppervlak 1 is een patroonmatig etsmasker aangebracht. Vanaf dit

oppervlak 1 wordt het substraat 10 geëtsd. Daartoe bevindt het halfgeleidersubstraat 10 met haar oppervlak 1 in het etsbad 25 van water, ethanol, HF en surfactant cetyl-trimethyl-ammonium-chloride (CTAC) en met haar tweede oppervlak 2 in de  $K_2SO_4$ -oplossing van de elektrolytische cel 24 (etsbad en elektrolytische cel zijn niet weergegeven in Fig.2). De geleidende kaliumsulfaat-oplossing zorgt voor een elektrisch geleidende verbinding tussen de anode en het tweede oppervlak 2 van het substraat 10. Het substraat 10 is aan het oppervlak 1 p-type gedoteerd in een concentratie van ongeveer  $10^{15}$  atomen/cm<sup>3</sup>, overeenkomend met een specifieke weerstand van 10-30  $\Omega$ .cm. Als dotering is B gebruikt. In andere experimenten zijn met hogere specifieke weerstanden tot 1000  $\Omega$ .cm eveneens goede resultaten behaald. De achterzijde 2 van het halfgeleidersubstraat 10 is hoog gedoteerd met B (doteringsgraad  $10^{20}$  atomen/cm<sup>3</sup> of hoger). Om de geleiding van het tweede oppervlak 2 van het substraat 10 verder te verbeteren kan een geleidende laag van bijv. Al aangebracht worden.

Fig. 2A toont het substraat 10, nadat inkepingen 15 aangebracht zijn aan de voorzijde 1. De inkepingen 15 zijn gevormd vanuit de openingen in een reeds aangebracht patroonmatig etsmasker. Dit etsmasker is als volgt vervaardigd: op het substraat 10 zijn achtereenvolgens een 140 nm dikke laag  $Si_3N_4$  en een fotogevoelige lak aangebracht. Deze lak is plaatselijk belicht via een masker waarin gaatjes met een diameter van 1,5 micrometer aanwezig zijn. De steek (pitch) 12 tussen de openingen is 3,5 micrometer. De steek wordt bepaald als de afstand tussen de harten van twee naburige openingen. Op de belichte plaatsen wordt de lak opgelost en komt het  $Si_3N_4$  bloot te liggen. Het  $Si_3N_4$  wordt geëtsd met een bij voorkeur geconcentreerde oplossing van  $H_3PO_4$ . Daarna is de fotolak verwijderd in een zuurstofplasma. Het halfgeleidersubstraat 10 is 8 minuten lang in een 8,8 molair KOH bad van 70 °C geplaatst. Daarbij etst het KOH bad het halfgeleidersubstraat 10 van Si weg langs de snelle (100) kristalrichting, terwijl de langzame (111) kristalrichting nagenoeg onaangetast blijft. Op deze manier zijn aan het oppervlak 1 van het halfgeleidersubstraat 10 met een diameter van 150 nm ruim een miljard piramidevormige spitsvormige inkepingen 15 gedefinieerd van substantieel identieke vorm. Het gevormde patroon is daarbij dat van een hexagonaal rooster.

Fig. 2B toont het substraat 10, na enige tijd anodisch etsen. Voor het etsen zijn de temperatuur, de HF-concentratie en de aangelegde potentiaal ingesteld op een zodanige wijze dat de stroomdichtheid groter is dan 90% van de piekstromdichtheid  $i_{ps}$ . Dit is bijvoorbeeld het geval in een bad met een HF-concentratie van 3,0 M en temperatuur van 30 °C bij een stroomdichtheid van 65 mA/cm<sup>2</sup>. Gevonden is dat in een eerste fase het etsen isotroop plaatsvindt. Vervolgens gaat het etsen anisotroop verder.

Fig. 2C toont het halfgeleidersubstraat in een verder stadium, nadat een eerste periode geëst is bij een stroomdichtheid van  $65 \text{ mA/cm}^2$  en in een tweede periode geëst is bij een stroomdichtheid van  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Dit etsen in een eerste en een tweede periode is vervolgens nog een aantal maal herhaald. Het resultaat is dat onderling gekoppelde

5 nanodraden 104 verkregen zijn na overlap van de poriën, met eerste gebieden 4 met een eerste diameter en tweede gebieden 5 met een tweede diameter. De tweede diameter is daarbij kleiner dan de eerste diameter. De eerste gebieden 4 hadden in dit voorbeeld een lengte van  $5 \mu\text{m}$  en de tweede gebieden 5 een lengte van  $1,0 \mu\text{m}$ . Deze lengten zijn echter naar wens instelbaar. Het instellen gebeurt door het kiezen van de etstijd. Door de verhouding

10 van de lengten van de eerste en de tweede gebieden 4,5 te vergroten wordt een grotere uniformiteit verkregen. De lengte van de nanodraden 104 kan ingesteld worden op een gewenste lengte tussen ongeveer 0,2 en 10 micrometer, en zelfs langer. De tweede gebieden worden gekozen tussen ongeveer 0,1 en 1,0 micrometer. Het instellen gebeurt door het kiezen van de etstijd. Door optimalisatie en automatisering van de variatie van de stroomdichtheid

15 kunnen hier echter nog verbeteringen gerealiseerd worden.

Fig. 2D toont het halfgeleidersubstraat 10 in weer een verder stadium, nadat het oppervlak van de nanodraden 104 is verwijderd met behulp van oxidatie gevolgd door etsen. Het oxideren werd uitgevoerd door te verhitten bij  $950^\circ\text{C}$  gedurende ongeveer 15 minuten. Het etsen werd uitgevoerd door de nanodraden onder te dompelen in een  $3,75 \text{ M HF}$

20 oplossing. In dit voorbeeld, waarbij de aanvankelijke diameter van de nanodraden enkele honderden nanometers was, leidde dit tot een verdunning van 100 tot 150 nm per stap. In totaal werden vier oxidatie- en etsstappen uitgevoerd. De resulterende dikte  $d$  (in nanometers) van de eerste gebieden 4 en de tweede gebieden 5 van de nanodraden 104 is uitgezet in Figuur 3 als functie van het aantal stappen  $n$ . In andere experimenten werden door

25 verhoging van de stroomdichtheden en gunstigere instellingen bij het oxideren en etsen nanodraden met een dikte van minder dan 200 nm en zelfs minder dan 50 nm verkregen.

Fig. 2E toont een dispersie 50 van aan elkaar gekoppelde nanodraden 104. De nanodraden 104 zijn met behulp van ultrasoontrillen losgemaakt van het (hier niet getoonde) halfgeleidersubstraat. De dispersie 50 bevat als dispergeermiddel ethanol of een mengsel van

30 ethanol en water.

Fig. 2F toont de dispersie 50, nadat de aan elkaar gekoppelde nanodraden 104 van elkaar zijn losgeweekt. Dit is gerealiseerd door het ultrasoon trillen voort te zetten gedurende ongeveer 30 minuten. De resulterende nanodraden 104 van eerste experimenten toonden een polydispersiteit van ongeveer 25%, zowel in de lengte als in de diameter.

Aan de aldus verkregen dispersie van nanodraden wordt ammonia en tetraethoxyorthosilicaat (TEOS) toegevoegd totdat een ethanol oplossing van 6,0 M water, 1,0 M ammoniak, en 0,15 M TEOS verkregen is. Deze dispersie werd voortdurend geroerd bij kamertemperatuur gedurende ongeveer 1 uur. Vervolgens werd het disperseermiddel over  
5 een filter afgegoten, waarna het residu – de nanodraden- opnieuw gedispergeerd werden in een mengsel van water en ethanol. Het resultaat zijn nanodraden, die voorzien zijn van een oppervlaktelaag van  $\text{SiO}_2$ . De oppervlaktelaag heeft een dikte van 50-100 nm. Voor optimalisatie van de werkwijze lijkt het gunstig om de gekoppelde nanodraden voor het losmaken van het substraat nog kort te oxideren, om daarmee alvast een dunne oxidelaag te  
10 vormen. Wanneer een luminescente oppervlaktelaag gewenst is, wordt aan de dispersie tevens een gemodificeerd ethoxysilicaat toegevoegd. De verkregen dispersie kan op bekende wijze op een substraat worden aangebracht.

Figuur 4 toont een schematische doorsnede van een voorbeeld van een inrichting, in dit geval een dunnefilmtransistor 100. Op een substraat 110 van polyimide zijn  
15 een source electrode 101 en een drain elektrode 102 aangebracht. De elektroden 101,102 bevatten bijvoorbeeld Au en zijn op lithografische wijze gedefinieerd. De elektroden 101,102 zijn onderling gescheiden door een kanaal 105, dat een diëlektrisch materiaal bevat met bij voorkeur een lage diëlektrische constante. Geschikte materialen zijn onder meer siliciumdioxide, hydrogen- en methylsilsesquioxane, poreus silica, SiLK, benzocyclobuteen.  
20 De keuze van het materiaal is mede afhankelijk van de substraatkeuze. Het oppervlak 111 van de elektroden 101,102 en het kanaal 105 is geplanariseerd, zodat nanodraden 104 zich bevinden op een in wezen vlak oppervlak 111. De nanodraden 104 zijn neergelegd en uitgelijnd door een druppel van een dispersie met de nanodraden aan te brengen op het oppervlak 111, waarbij een spanning werd aangebracht. Door de aangebrachte  
25 wisselspanning van meer dan 25 V bij een frequentie van 1 kHz vond uitlijning van de nanodraden 104 plaats. Op de nanodraden 104 is een diëlektrische laag 106 aanwezig, welke de gate elektrode 103 scheidt van de nanodraden 104. Anderzins kan de uitlijning plaats hebben door een matrijs met kanalen aan te brengen op het oppervlak 111 en het geheel in een bad van de dispersie met nanodraden te plaatsen. Door met een drukverschil een stroom  
30 te induceren, worden de nanodraden in de kanalen van de matrijs gezogen. Dit leidt tot een positionering van uitgelijnde nanodraden.

Zoals de vakman duidelijk zal zijn, bevat een elektronische inrichting bij voorkeur een grote hoeveelheid aan halfgeleiderelementen 100, die volgens een gewenst patroon met elkaar verbonden zijn en een schakeling vormen. Opgemerkt is verder dat in een

enkel halfgeleiderelement 100 een groot aantal nanodraden 104 aanwezig kunnen zijn en dat er voor substraat 110, elektroden 101, 102, 103 en diëlektrische lagen 105,106 verscheidene materialen gekozen kunnen worden, zoals aan de vakman op het gebied van dunnefilmtransistoren bekend is. Opgemerkt wordt verder dat de dispersie van nanodraden volgens de uitvinding ook voor andere inrichtingen toegepast kan worden, hetgeen op vergelijkbare wijze gebeurt, maar met andere, de vakman bekende substraten, elektroden en bedekkende lagen.

Samengevat, wordt dus een werkwijze voor het vervaardigen van nanodraden verschaft, volgens welke werkwijze de nanodraden bereid worden door het anodisch etsen van een halfgeleidersubstraat met een alternerende stroomdichtheid. Daarmee wordt eerste en twee gebieden in de nanodraden gevormd met verschillende diameters. Vervolgens worden de diameters van de eerste en de tweede gebieden gereduceerd door – bij voorkeur herhaald – oxideren en etsen. Tenslotte worden de nanodraden gedispergeerd in een dispersie met ultrasoon trillen, door welk trillen de gekoppelde nanodraden zich in individuele draden van substantieel uniforme lengte splitsen. De nanodraden kunnen hierna voorzien worden van een oppervlaktelaag van een gewenst materiaal, bijvoorbeeld een luminescent materiaal.

## CONCLUSIES:

1.           Werkwijze voor het vervaardigen van nanodraden uit halfgeleidermateriaal  
omvattende  
              het aanbrengen van een patroonmatig etsmasker met openingen op een  
oppervlak van een substraat uit het halfgeleidermateriaal, waarbij de openingen een in  
5   hoofdzaak gelijke steek (pitch) bezitten;  
              het plaatsen van het substraat met etsmasker in een vloeibaar etsmiddel voor het  
halfgeleidermateriaal;  
              het anodisch etsen onder vorming van in hoofdzaak evenwijdige poriën met  
een steek overeenkomend met de steek van de openingen in het etsmasker bij een zodanige  
10   stroomdichtheid dat de diameter van de poriën ten minste even groot wordt als de steek van  
de poriën onder vorming van de nanodraden;  
              het oxideren van een oppervlak van de nanodraden, waarna dit oppervlak door  
te etsen wordt verwijderd, en  
              het verwijderen van de nanodraden van het substraat met behulp van trillen,  
15   met het kenmerk dat het anodisch etsen uitgevoerd wordt in een eerste periode en een tweede  
periode, welke perioden corresponderen met een eerste en een tweede gebied langs de  
nanodraden, waarbij tijdens de tweede periode geëtsd wordt bij een hogere stroomdichtheid  
dan tijdens de eerste periode, zodanig dat de gevormde nanodraden in het eerste gebied een  
20   grotere diameter hebben dan in het tweede gebied, waardoor bij het verwijderen de  
nanodraden afbreken in het tweede gebied, welk verwijderen gebeurt in een bad, waarbij een  
dispersie van de nanodraden gevormd wordt.
2.           Werkwijze volgens Conclusie 1, met het kenmerk dat de stap van het oxideren  
en verwijderen van het oppervlak van de nanodraden een aantal keren wordt herhaald.  
25
3.           Werkwijze volgens Conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat het anodisch etsen  
wordt uitgevoerd gedurende een veelheid van zich afwisselende eerste en tweede perioden,  
onder vorming van een veelheid aan eerste en tweede gebieden, die zich in alternerende  
volgorde langs de nanodraden bevinden.

4.           Werkwijze volgens Conclusie 1, met het kenmerk dat de nanodraden in de dispersie voorzien worden van een laag van een gewenst materiaal.
- 5   5.           Werkwijze volgens Conclusie 4, met het kenmerk dat het gewenste materiaal aangebracht wordt met een sol-gel proces.
6.           Werkwijze volgens Conclusie 4 of 5, met het kenmerk dat het materiaal siliciumdioxide is, waaraan een luminescente kleurstof gebonden is.
- 10 7.           Dispersie van nanodraden van een halfgeleidermateriaal in een dispergeermiddel, verkrijgbaar met de werkwijze volgens één der voorgaande Conclusies
- 15 8.           Dispersie van nanodraden van een halfgeleidermateriaal in een dispergeermiddel, welke nanodraden voorzien zijn van een oppervlaktelaag van een gewenst materiaal.
9.           Dispersie volgens Conclusie 8, met het kenmerk dat de lengte van de draden in de range tussen 0,3 en 1  $\mu\text{m}$  ligt.
- 20 10.          Dispersie volgens Conclusie 7 of 8, met het kenmerk dat de lengte van de draden binnen een foutmarge uniform is.
- 25 11.          Werkwijze voor het vervaardigen van een inrichting voorzien van nanodraden op een substraat, waarin een dispersie van nanodraden op het substraat wordt aangebracht, met het kenmerk dat de dispersie volgens één der Conclusies 7-10 wordt aangebracht op het substraat.

## ABSTRACT:

A method of manufacturing nanowires (104) is provided, according to which method the nanowires are prepared by anodic etching of a semiconductor substrate (10) with an alternating current density, such as to create first regions (4) and second regions (5) with different diameters. Thereafter, the diameters are reduced by preferably repeated oxidation and etching. Finally, the nanowires (104) are dispersed in a dispersion by ultrasonic vibration, through which the coupled nanowires split into individual nanowires of substantially uniform length. The nanowires may then be provided with a surface layer of a suitable material, for instance a luminescent material.

10 Fig. 2D



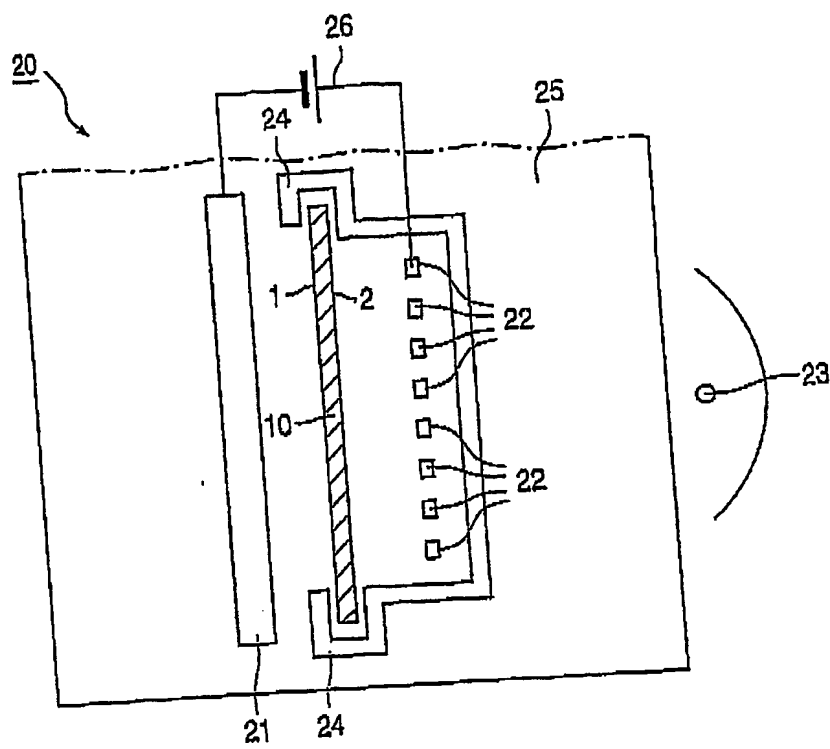


FIG. 1

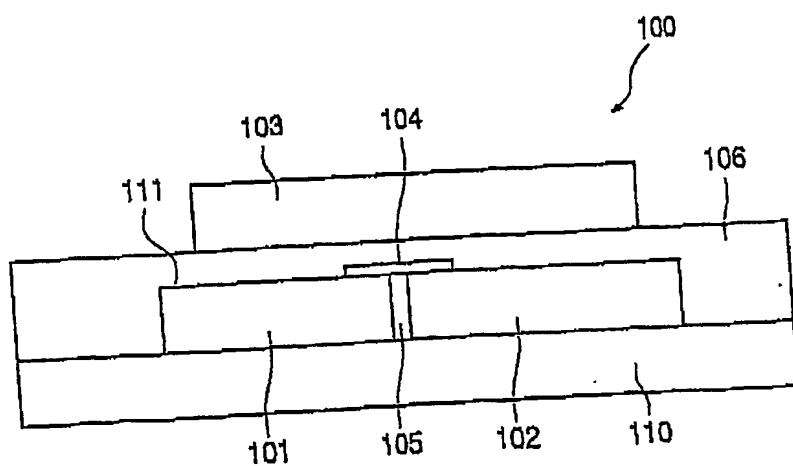


FIG. 4

PHNLO21185

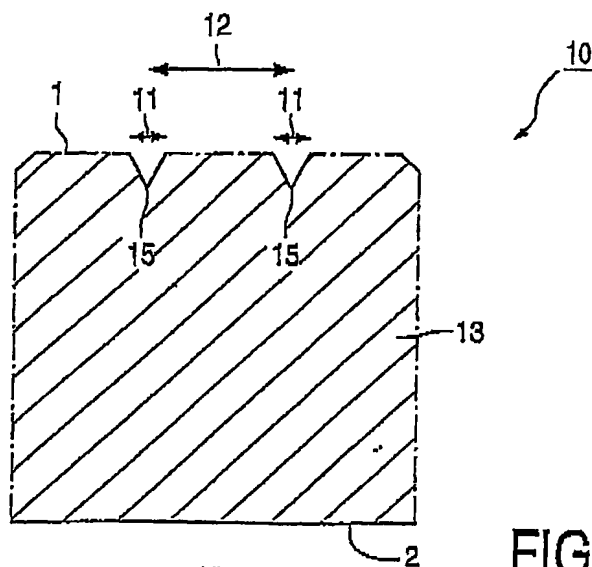


FIG. 2A

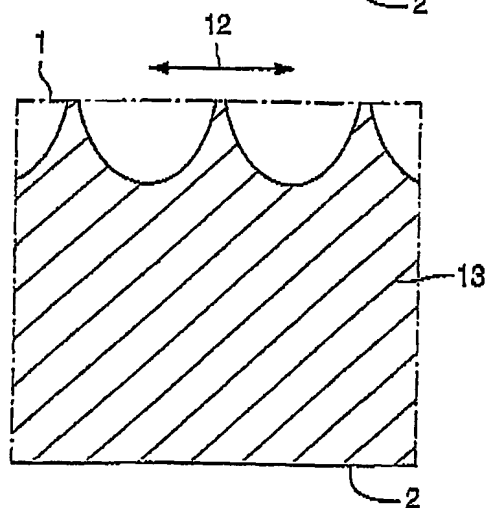
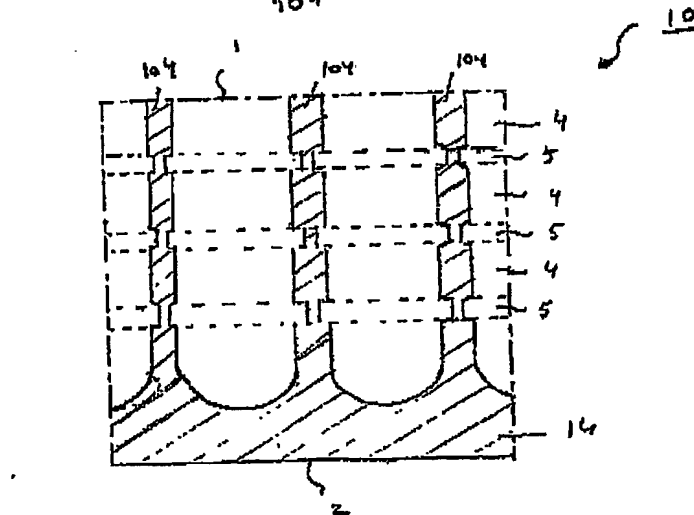
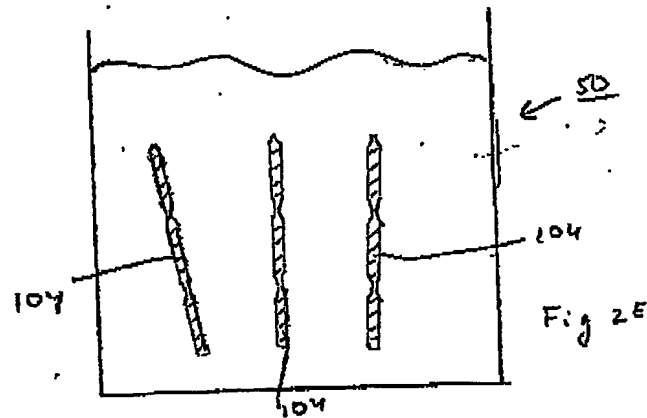
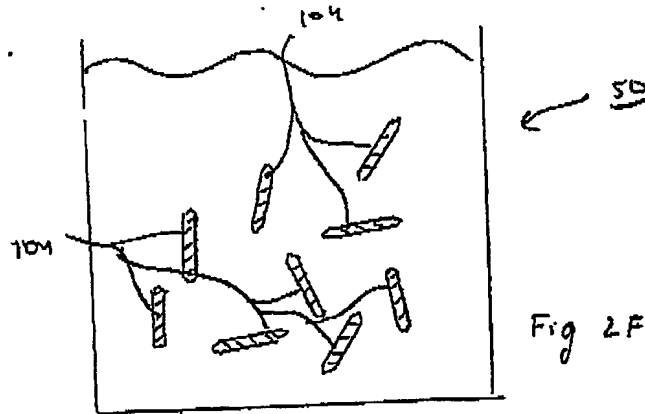


FIG. 2B

PHNLO21185



PHNLOZ 1185

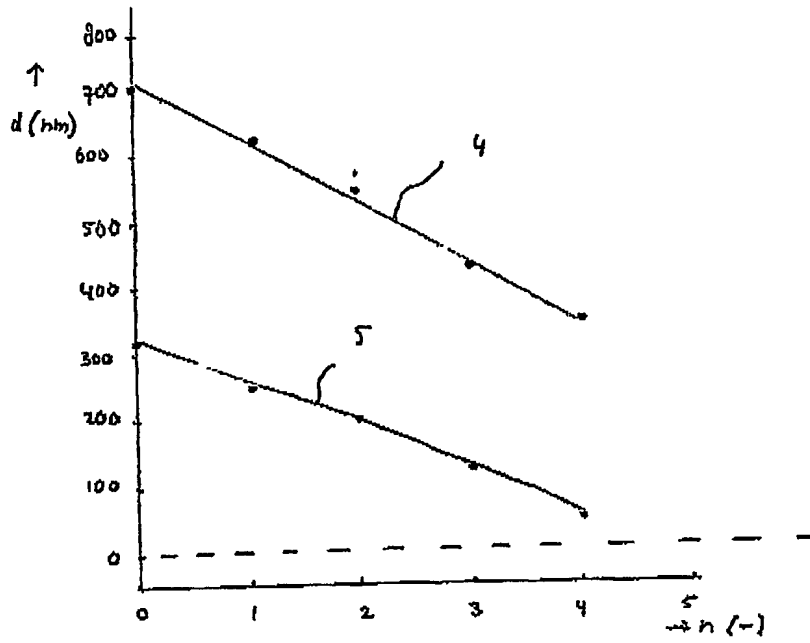


Fig 3

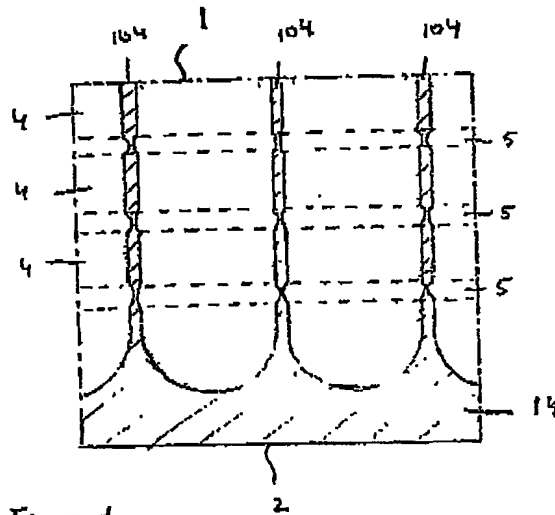


Fig 2d

PHNLO21185

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**